

25.12.98

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

E3kV #7

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年11月10日

REC'D	05 MAR 1999
WIPO	PCT

出 願 番 号  
Application Number:

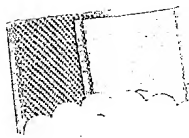
平成10年特許願第318466号

出 願 人  
Applicant(s):

日立金属株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT

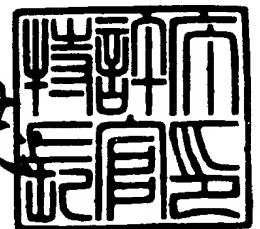
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年 2月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

山 佐 建 志



出証番号 出証特平11-3002796

【書類名】	特許願
【整理番号】	JK98054
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01F 1/10
【発明の名称】	フェライト磁石およびその製造方法
【請求項の数】	12
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内
【氏名】	緒方 安伸
【特許出願人】	
【識別番号】	000005083
【氏名又は名称】	日立金属株式会社
【代表者】	枝 徹也
【先の出願に基づく優先権主張】	
【出願番号】	平成10年特許願第 73998号
【出願日】	平成10年 3月23日
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	010375
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【ブルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト磁石およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$

(AはSrおよび／またはBa、RはLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上でありLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $\{x/(2.6n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、

R元素の化合物原料としてR元素の水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項2】 M元素の化合物原料としてM元素の水酸化物あるいは炭酸塩を用いる請求項1に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項3】 混合、仮焼、粗粉碎、微粉碎、成形、焼結、加工工程からなる請求項1または2に記載のフェライト磁石の製造方法において、

前記のR元素の化合物原料およびM元素の化合物原料を微粉碎時に添加するフェライト磁石の製造方法。

【請求項4】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y-z}M_yZ_n)_2O_3]$  (AはSrおよび／またはBa、RはLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上でありLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上でありCoを必ず含む)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $\{x/(2.6n)\} \leq (y+z) \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、

R元素の化合物原料としてR元素の水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項5】 M元素の化合物原料としてM元素の水酸化物あるいは炭酸塩を用いる請求項4に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項6】 混合、仮焼、粗粉碎、微粉碎、成形、焼結、加工工程からなる請求項4または5に記載のフェライト磁石の製造方法において、

前記のR元素の化合物原料およびM元素の化合物原料を微粉碎時に添加するフェライト磁石の製造方法。

【請求項7】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$

(AはSrおよび/またはBa、RはLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上)、

$0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、

仮焼前の混合時および微粉碎時に、R元素の化合物原料およびM元素の化合物原料を添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項8】 原子比率で $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y-z}M_yZ_{n_z})_2O_3]$

(AはSrおよび/またはBa、RはLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上でありCoを必ず含む)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq (y+z) \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、

仮焼前の混合時および微粉碎時に、R元素の化合物原料およびM元素の化合物原料を添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項9】 原子比率で $(A_{1-x}La_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}Co_y)_2O_3]$

(AはSrおよび/またはBa)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $\{x/(2.6n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石であって、

20℃において4100Gを越える残留磁束密度(Br)と4000Oeを越える保磁力(iHc)と92.3%を越える角形(Hk/iHc)とを有するこ

とを特徴とするフェライト磁石。

【請求項 10】  $-60 \sim 100^{\circ}\text{C}$  における保磁力 ( $iHc$ ) の温度係数 ( $\beta$ ) が  $0.1 \sim 0.36$  ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ) である請求項 10 に記載のフェライト磁石。

【請求項 11】 原子比率で

$(A_{1-x}La_x)O \cdot n [(Fe_{1-y-z}Co_yZn_z)_2O_3]$   
(A は Sr および / または Ba)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、  
 $\{x/(2.6n)\} \leq (y+z) \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$  なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石であって、

$20^{\circ}\text{C}$  において  $4200\text{G}$  以上の残留磁束密度 ( $Br$ ) と  $3000\text{Oe}$  以上の ( $iHc$ ) と  $93.5\%$  を越える角形 ( $Hk/iHc$ ) とを有することを特徴とするフェライト磁石。

【請求項 12】  $-60 \sim 100^{\circ}\text{C}$  における保磁力 ( $iHc$ ) の温度係数が  $0.26 \sim 0.36$  ( $\%/^{\circ}\text{C}$ ) である請求項 11 に記載のフェライト磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は各種回転機や複写機用マグネトロール等に代表される広範囲な磁石応用品分野において極めて有用であり、実質的にマグネトプランバイト型 (M 型) 結晶構造を有し、従来に比して高い残留磁束密度 ( $Br$ ) と高い角形 ( $Hk/iHc$ ) または高い残留磁束密度 ( $Br$ ) と高い保磁力 ( $iHc$ ) と高い角形 ( $Hk/iHc$ ) とを具備する新しい高性能フェライト磁石およびその製造方法に関する。

また、本発明は前記の新しい高性能フェライト磁石の残留磁束密度 ( $Br$ )、保磁力 ( $iHc$ )、角形 ( $Hk/iHc$ ) を微調整することができる製造方法に関する。

また、本発明は実質的にマグネトプランバイト型 (M 型) 結晶構造を有し、従来に比して高い残留磁束密度 ( $Br$ ) と高い角形 ( $Hk/iHc$ ) または高い残留磁束密度 ( $Br$ ) と高い保磁力 ( $iHc$ ) と高い角形 ( $Hk/iHc$ ) とを具

備するとともに、 $iHc$ の温度係数( $\beta$ )を改善して低温減磁に対する耐力を向上させた新しい高性能フェライト磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】

フェライト磁石は、例えばモーター、発電機等の回転機を含む種々の用途に使用されている。最近は特に自動車用回転機分野では小型・軽量化を目的とし、電気機器用回転機分野では高効率化を目的としてより高磁気特性を有するフェライト磁石が求められている。

従来SrフェライトあるいはBaフェライトの高性能焼結磁石は以下のように製造されていた。すなわち、酸化鉄とSrまたはBaの炭酸塩を混合後、仮焼処理によりフェライト化反応を終了させる。仮焼されたクリンカーを粗粉碎する。粗粉碎された仮焼粉を、焼結挙動の制御を目的として $SiO_2$ 、 $SrCO_3$ および $CaCO_3$ 、さらには保磁力 $iHc$ の制御を目的として $Al_2O_3$ あるいは $Cr_2O_3$ 等の添加物とともに粉末の平均粒径値が $0.7 \sim 1.0 \mu m$ になるまで微粉碎する。微粉碎されたスラリーを磁場中で配向させながら湿式成形し成形体とする。成形体を焼結し、その後製品形状に加工し製品とする。

このような製造方法を前提とした場合、フェライト磁石の高性能化の方法は以下の5つに大きく分類されると考えられる。

第1の方法は微粒化である。焼結体における結晶粒の大きさが、M型Srフェライト磁石の臨界単磁区粒子径である約 $0.9 \mu m$ に近いほど保磁力 $iHc$ は最大となるため、焼結時の結晶粒成長を見込んで、微粉碎平均粒径値を例えば $0.7 \mu m$ 以下に微粒化すればよい。しかしながら本方法では、微粒化するほど湿式成形時の脱水特性が悪くなり、生産効率が落ちるという問題を有する。

第2の方法は焼結体の結晶粒の大きさをできるだけ均一にすることである。理想的には結晶粒の大きさを均一にしてその値を上記の臨界単磁区粒子径値(約 $0.9 \mu m$ )とすればよい。この値より大きな結晶粒も小さな結晶粒も保磁力 $iHc$ の低下につながるからである。この方式による具体的な高性能化の手段は微粉碎粉の粒径分布を改善することにあるが、工業的生産を前提とした場合にはボールミルやアトライターなどの既存の粉碎機を用いざるを得ず、その改善程度には

自ずから限界がある。また近年、化学的沈殿法により均一な粒子径を有するフェライト微粒子を作製する試みが公表されているが、工業的大量生産に適合する方式とはいえない。

第3の方法は磁氣的異方性を左右する結晶配向度を向上させることである。本方法における具体的手段としては、表面活性剤を微粉碎スラリーに添加してスラリー中のフェライト粒子の分散性を向上したり、配向時の磁場強度を強くすること等が挙げられる。

第4の方法は焼結体の密度を向上させることである。Srフェライト焼結体の理論密度は $5.15 \text{ g/cm}^3$ である。現在市場に供されているSrフェライト磁石の密度は概ね $4.9 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、この値は対理論密度比で95～97%に相当する。高密度化すればBrの向上が期待される。しかし、上記の密度範囲を越えてさらに高密度化するにはHIP等の特殊な高密度化手段が必要である。しかしながらこのような特殊なプロセスの導入は製造原価の増加に結びつき、廉価磁石としてのフェライト磁石の特長を失わしめる可能性がある。

第5の方法はフェライト磁石を構成する主組成物（主相）であるフェライト化合物自体の飽和磁化 $\sigma_s$ あるいは結晶磁気異方性定数を向上させることである。飽和磁化 $\sigma_s$ の向上は直接的にBrの向上へ結びつく可能性を有している。また結晶磁気異方性定数の向上は保磁力の向上へ結びつく可能性を有している。

#### 【0003】

本発明者は上記高性能化を実現するために詳細に鋭意検討した結果、上記第5の方法により従来に比べて格段に優れた磁気特性を有する実質的にM型結晶構造の新しい高性能フェライト磁石とその基本的な製造方法を確立した。

すなわち、 $\text{AO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ （ここでAはSrおよび/またはBa）で表すことができる組成物に別種の金属酸化物（La、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上の希土類元素の酸化物およびMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上のM元素の酸化物）を特定量添加することにより、上記組成物のAおよびFe元素の一部を前記添加元素で置換してなり、実質的にM型結晶構造を有する新しい高性能フェライト磁石およびその製造方法を既に見出している。

しかしながら、この製造方法により得られているものは必ずしも ( $H_k / i H_c$ ) で定義される角形が十分でなく、改善の余地を残していた。 $H_k$  は本発明のフェライト磁石の  $4\pi I$  (磁化の強さ) -  $H$  (磁界の強さ) 曲線の第2象限の減磁曲線において  $4\pi I$  が  $0.95 B_r$  の値になる位置の  $H$  軸の読み値である。

#### 【0004】

本発明者は、添加物として例えば  $La$  および  $Co$  の酸化物、すなわち  $La_2O_3$  および  $Co_3O_4$  を用いてさらなる検討を実施していく中で、 $La_2O_3$  あるいは  $Co_3O_4$  と  $SrCO_3 + Fe_2O_3$  の混合物との固相反応、あるいは  $La$  または  $Co$  とフェライト組成物との固相反応の程度と得られるフェライト磁石の角形とが密接に関連することを知見した。換言すれば、フェライト組成物における  $La$  あるいは  $Co$  元素の拡散速度が遅く、その結果として焼結体における  $La$  あるいは  $Co$  の分布が不均一なマイクロ組織となる場合が発生する。その場合には  $La$  および  $Co$  の置換効果が十分に引き出されていないと判断される検討結果を得た。個々の  $M$  型結晶粒において  $La$  および/または  $Co$  の置換が不十分であれば、保磁力等に分布が生じ、結果として減磁曲線の角形が劣化する。さらには、最大エネルギー積 ( $BH$ )  $_{max}$  が低下する場合も発生する。

#### 【0005】

次に、本発明者の検討によって、従来の  $Sr$  および/または  $Ba$  フェライト磁石の組成に配合された原料に対して仮焼前の混合工程で前記の  $R$  元素および  $M$  元素の化合物を添加してなる実質的に  $M$  型のフェライト磁石 (タイプ1) と、従来の  $Sr$  および/または  $Ba$  フェライト磁石の組成の仮焼粗粉を微粉碎する工程で前記の  $R$  元素および  $M$  元素の化合物を添加してなるタイプ1と略同一組成のフェライト磁石 (タイプ2) とで、得られる磁気特性に差を生じることが確認された。一般的な傾向として、タイプ1がタイプ2よりも  $B_r$ 、 $i H_c$  が高い。しかし、角形性 ( $H_k / i H_c$ ) はタイプ1よりもタイプ2が高い。さらに検討した結果、従来の  $Sr$  および/または  $Ba$  フェライト磁石の組成に配合された原料に対し仮焼前の混合工程で前記  $R$  元素および  $M$  元素の化合物を添加し、続いて所定の仮焼、粗粉碎を施した後、微粉碎工程で前記  $R$  元素および  $M$  元素の化合物を添加することにより、最終的にタイプ1、2と略同一組成に調整したフェライト磁石



(タイプ3)は、得られるBr、iHc、角形(Hk/iHc)がタイプ1、2の間の磁気特性を有することが確認された。

【0006】

次に、従来の異方性Srおよび/またはBaフェライトのiHcの温度係数( $\beta$ )は $-60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ において $-0.378$ (%/°C)程度であり、低温減磁が問題である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の課題は、従来より高いBrと高い角形または高いBrと高いiHcと高い角形とを有し、かつ実質的にM型結晶構造を有する新しい高性能フェライト磁石およびその製造方法を提供することである。

【0008】

また、本発明の課題は、従来より高いBrと高い角形または高いBrと高いiHcと高い角形とを有し、かつ実質的にM型結晶構造を有するとともに、そのBr、iHc、角形を微調整できる新しいフェライト磁石の製造方法を提供することである。

【0009】

また、本発明の課題は、従来より高いBrと高い角形または高いBrと高いiHcと高い角形とを有するとともに、 $-60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ におけるiHcの温度係数( $\beta$ )を従来よりも改善して低温減磁に対する抵抗力を向上した新しい高性能フェライト磁石を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するために、本発明磁石に好適な添加物として従来の酸化物( $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 等)より微細な一次結晶粒が比較的容易に得られ、かつ反応性の高い化合物を見出した。本発明のフェライト磁石は粉末冶金的手法を用いた酸化物セラミックスであるので、Laを含む前記R元素の化合物として酸化物ではなく、水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を添加すれば反応性が改善される可能性がある。その理由の第一はLaを含むR元素の水酸化物、炭酸塩あるいは

は有機酸塩はその酸化物に比して粒径の微細な粉末が容易に得られることである。第二は仮焼あるいは焼結時の昇温過程において分解し酸化物に変化する際に、一次結晶粒が微細化し反応性が向上するためである。また第三に上記分解反応自体が反応性を高める可能性もある。

【0011】

上記課題を解決した本発明は、

原子比率で  $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$   
 (AはSrおよび／またはBa、RはLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上でありLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $\{x/(2.6n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、R元素の化合物原料としてR元素の水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いるフェライト磁石の製造方法である。

本発明により、従来より高いBrまたは高いBrと高いiHcとを有し、かつ角形の良いものが得られる。

【0012】

また、本発明は原子比率で  $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y-z}M_yZn_z)_2O_3]$   
 (AはSrおよび／またはBa、RはLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上でありLaを必ず含む、MはMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上でありCoを必ず含む)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $\{x/(2.6n)\} \leq (y+z) \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、R元素の化合物原料としてR元素の水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いるフェライト磁石の製造方法である。

本発明により、従来より高いBrを有し、かつ角形の良いものが得られる。

従来より高いBrを得るために、

$0.1 \leq ((y \text{ における } Co \text{ の比率}) / (y+z)) < 0.5$  とすることがよい

また、従来より高い  $B_r$  と  $3000 Oe$  以上の  $i H c$  とを得るために、  
 $0.5 \leq ((y \text{ における } C o \text{ の比率}) / (y + z)) < 1$  とすることがよい。

## 【0013】

本発明において、 $R$  には  $Y$  を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上を不可避に含むことが許容される。飽和磁化 ( $B_r$ ) を向上するために、 $R$  に占める  $La$ 、 $Nd$ 、 $Pr$ 、 $Ce$  のうちの 1 種または 2 種以上の合計の比率を、好ましくは 50 原子%以上、より好ましくは 70 原子%以上、特に好ましくは 99 原子%以上とすることがよい。理想的には不可避不純物以外は  $R = La$  の場合が望ましい。

モル比  $n$  は 5~6 が好ましい。モル比  $n$  が 5 未満では  $B_r$  が大きく低下する。モル比  $n$  が 6 を越えると  $M$  相以外の異相 ( $\alpha Fe_2O_3$  等) が発生して  $i H c$  等が大きく低下する。

$x$  値は 0.05 以上、0.4 以下とする。 $x$  値が 0.05 未満であれば本発明に関わる有意の効果が認められず、0.4 を越えれば逆に磁気特性が低下する。

$y$  値または  $(y + z)$  値と  $x$  値の間には、電荷補償の目的を実現するために  $y = x / (2.0 n)$  または  $(y + z) = x / (2.0 n)$  の関係が成り立つ必要があるが、 $y$  値または  $(y + z)$  値が  $x / (1.6 n)$  以上、 $x / (2.6 n)$  以下であれば本発明の効果を実質的に損なうことは無い。本発明では  $y$  値または  $(y + z)$  値が  $x / (2.0 n)$  からずれた場合、 $Fe^{2+}$  を含む場合があるが、本発明に何ら支障はない。さらに、 $y$  値または  $(y + z)$  値が上記特定範囲からずれた場合、あるいは  $R$  と  $M$  元素の添加量が  $y = x / (2.0 n)$  を満足する場合や  $R$  と  $M$  元素と  $Zn$  の添加量が  $(y + z) = x / (2.0 n)$  を満足する場合であっても、 $R$  および  $Zn$  を含めた  $M$  元素の一部が粒界近傍に偏在する場合があるが、本発明に何ら支障はない。

## 【0014】

上記本発明の製造方法において、 $M$  元素の化合物原料として  $M$  元素の水酸化物あるいは炭酸塩を用いることが磁気特性を向上するために好ましい。

また、混合、仮焼、粗粉碎、微粉碎、成形、焼結、加工工程からなる上記本発明の製造方法において、前記の  $R$  元素の化合物原料および  $M$  元素の化合物原料を

微粉碎時に添加することが角形を改善するために特に好ましい。

前記R元素の化合物として、好ましいのは $\text{La}(\text{OH})_3$  (水酸化物)、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (炭酸塩の水和物)、 $\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (有機酸塩)のうちの少なくとも1種以上である。特に好ましいのは $\text{La}(\text{OH})_3$  (水酸化物)である。

また、前記M元素の化合物として、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot m_1\text{H}_2\text{O}$  (水酸化物、 $m_1$  は正の値)、 $\text{CoCO}_3$  (炭酸塩)のうちの少なくとも1種以上が好ましい。あるいは $m_2\text{CoCO}_3 \cdot m_3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot m_4\text{H}_2\text{O}$  (塩基性炭酸コバルト、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$  は正の値)を用いることもできる。

また、 $\text{La}$ 以外の他のR元素 ( $\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Ce}$ ) の少なくとも1種以上の水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いれば、有用な効果が期待される。また、 $\text{Co}$ 以外のM元素 ( $\text{Mn}$  および/または  $\text{Ni}$ ) の水酸化物または炭酸塩を用いることも可能である。

#### 【0015】

本発明に係るフェライト磁石は、混合→仮焼→粗粉碎→微粉碎→成形→焼結→加工の標準製造工程を経て得られる。R元素およびM元素の化合物は混合工程で添加した方が仮焼と焼結の2回の高温加熱過程を経ることになり、固体内拡散が進行してより均一なフェライト組成物が得られる。しかし、R元素およびM元素の化合物を混合時に添加する方式はロットの区分けなどの点から量産上好ましくない場合がある。量産に好適な一例は、前記標準製造工程の微粉碎時に $\text{La}$ を含むR元素およびM元素の化合物を添加して、最終的に本発明によるフェライト磁石の組成物にすることである。上記本発明の製造方法は、むしろこの微粉碎時添加方式の場合に顕著な効果が得られる。微粉碎時添加方式においては高温加熱過程を経るのは一回(焼結)のみのため、従来の酸化物添加に比べて水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩の良好な反応性の効果が顕著に現れるからであると判断される。

なお、例えばM元素の水酸化物を添加する場合、その水酸化物粉末を添加する代わりに、 $\text{CoCl}_2$  水溶液中にフェライト原料粉末を分散させた後 $\text{NaOH}$ あるいは $\text{NH}_4\text{OH}$ などのアルカリ性物質を加えて、M元素の水酸化物を形成せし

めた状態のものを添加することも可能である。La の場合も同様のことが可能である。

## 【0016】

また、本発明は、原子比率で  $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y}M_y)_2O_3)$

(A は Sr および／または Ba、R は La、Nd、Pr、Ce のうちの少なくとも1種以上、M は Mn、Co、Ni のうちの少なくとも1種以上)、

$0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq y \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$  なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、仮焼前の混合時および微粉碎時に、R 元素の化合物原料および M 元素の化合物原料を添加するフェライト磁石の製造方法である。

また、本発明は、原子比率で  $(A_{1-x}R_x)O \cdot n ((Fe_{1-y-z}M_yZ_{n_z})_2O_3)$

(A は Sr および／または Ba、R は La、Nd、Pr、Ce のうちの少なくとも1種以上、M は Mn、Co、Ni のうちの少なくとも1種以上)、

$0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $(x/(2.6n)) \leq (y+z) \leq (x/(1.6n))$ 、 $5 \leq n \leq 6$  なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、仮焼前の混合時および微粉碎時に、R 元素の化合物原料および M 元素の化合物原料を添加するフェライト磁石の製造方法である。

上記本発明によれば、仮焼前の混合時に前記の R 元素の化合物原料および M 元素の化合物原料を添加してなるフェライト磁石（タイプ1）と、微粉碎時に前記の R 元素および M 元素の化合物原料を添加して最終的にタイプ1と略同一組成としたフェライト磁石（タイプ2）との間の磁気特性を有するフェライト磁石を得ることができる。

## 【0017】

また、本発明のフェライト磁石は、

原子比率で  $(A_{1-x}La_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}Co_y)_2O_3]$

(AはSrおよび/またはBa)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $\{x/(2.6n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する。このことにより、20℃（室温）において従来のM型フェライト磁石では実現が困難とされていた4100 Gを越える残留磁束密度（Br）と4000 Oeを越える保磁力（iHc）と92.3%を越える角形（Hk/iHc）とを実現した。さらに、本発明磁石は-60～100℃における保磁力（iHc）の温度係数（β）が0.1～0.36（%/℃）に改善されており、従来に比べて低温減磁に対する耐力が大きい。

#### 【0018】

また、本発明のフェライト磁石は、

原子比率で $(A_{1-x}La_x)O \cdot n [(Fe_{1-y-z}Co_yZn_z)_2O_3]$ （AはSrおよび/またはBa）、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $\{x/(2.6n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する。このことにより、20℃（室温）において従来のM型フェライト磁石では実現が困難とされていた4200 G以上の残留磁束密度（Br）と3000 Oe以上の保磁力（iHc）と93.5%を越える角形（Hk/iHc）とを実現した。さらに、-60～100℃における保磁力（iHc）の温度係数（β）が0.26～0.36（%/℃）に改善されたものである。

#### 【0019】

本発明のフェライト磁石において、焼結現象を制御する元素としてSiO<sub>2</sub>およびCaO(CaCO<sub>3</sub>)を所定量含有するように添加することが望ましい。

SiO<sub>2</sub>は焼結時の結晶粒成長を抑制する添加物であり、最終的な含有量は0.05～0.5 wt %が好ましい。0.05 wt %未満では焼結時に結晶粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。0.5 wt %を越えると結晶粒成長が過度に抑制され、結晶粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分となりBrが低下する。

一方、CaOは結晶粒成長を促進する添加物であり、最終的な含有量は0.35～0.85 wt %が適切である。0.85 wt %を越えると焼結時に結晶粒成長

が過度に進行し、保磁力が低下する。0.35wt%未満では結晶粒成長が過度に抑制され、結晶粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分となり $B_r$ が低下する。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

$SrCO_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $La(OH)_3$  (水酸化物)および $Co_3O_4$  (酸化物)を、

$(Sr_{1-x}La_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}Co_y)_2O_3]$  で示される化学式において、

$n=5.9$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.15$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 $1200^\circ C$ で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が $0.7 \sim 0.8 \mu m$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、焼結助剤として、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $SiO_2$ を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.50wt%、0.80wt%および0.45wt%微粉碎初期に添加した。このスラリーを用いて10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。成形体を $1180 \sim 1230^\circ C$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約 $10 \times 10 \times 20 mm$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより $20^\circ C$ において磁気特性を評価した。結果を表1に示す。

【0021】

(比較例1)

比較のために、 $x=0$  ( $La$ および $Co$ 無添加)の組成、すなわち、 $SrO \cdot 5.9Fe_2O_3$  で示される組成とした以外は実施例1と同様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を評価した。結果を表1に示す。

【0022】

(参考例1)

$x = 0.15$  になるように仮焼前の混合段階で  $\text{La}_2\text{O}_3$  および  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を添加した以外は実施例 1 と同様にして仮焼以降の処理を行いフェライト磁石を製作し、評価した。結果を表 1 に示す。

## 【0023】

## (実施例 2)

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (酸化物) および  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (水酸化物) を、

$(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n [(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3]$  で示される化学式において、 $n = 5.9$ 、 $x = 2ny$ 、 $x = 0.15$  になるよう配合し、湿式にて混合した後、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が  $0.8 \mu\text{m}$  の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この際、焼結助剤として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ  $0.50 \text{ wt } \%$ 、 $0.80 \text{ wt } \%$  および  $0.45 \text{ wt } \%$  微粉碎初期に添加した。

このスラリーを用いて  $10 \text{ kOe}$  の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。成形体を  $1180 \sim 1230^\circ\text{C}$  の温度範囲で 2 時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約  $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}$  の形状に加工し、B-Hトレーサーにより  $20^\circ\text{C}$  において磁気特性を評価した。結果を表 1 に示す。

## 【0024】

## (実施例 3)

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を  $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$  の化学式において、 $n = 5.9$  になるよう配合し、湿式にて混合した後、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が  $0.7 \sim 0.8 \mu\text{m}$  の微粉碎粉を含むスラリーを得た。微粉碎初期に  $\text{La}(\text{OH})_3$  (水酸化物) および  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (水酸化物) を添加した。さらに微粉碎初期に焼結助剤として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{SiO}_2$  を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ  $0.50 \text{ wt } \%$ 、 $0.80 \text{ wt } \%$  および  $0.45 \text{ wt } \%$  添加した。得られた微粉碎スラリーを用いて  $10 \text{ kOe}$  の磁場中で湿式成形を行い、成形体とした。成形体を  $1180 \sim 1230^\circ\text{C}$



0℃の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約10×10×20mmの形状に加工し、B-Hトレーサーにより20℃において磁気特性を評価した。結果を表1に示す。

【0025】

(参考例2)

$x = 0.15$  になるように  $\text{La}_2\text{O}_3$  (酸化物) および  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (酸化物) を微粉碎初期に添加した以外は実施例3と同様にしてフェライト磁石を作製し、評価した。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

No.	x	添加時期 /添加物	添加時期 /添加物	焼結温度 (°C)	B r (G)	i H c (O e)	H k / i H c (%)
実施例 1	0.15	仮焼前 /La(OH) <sub>3</sub>	仮焼前 /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4225	4430	94.2
				1220	4265	4380	94.8
				1230	4285	4185	95.3
実施例 2	0.15	仮焼前 /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	仮焼前 /Co(OH) <sub>2</sub>	1210	4215	4435	93.9
				1220	4260	4385	94.8
				1230	4280	4210	95.0
実施例 3	0.15	微粉碎時 /La(OH) <sub>3</sub>	微粉碎時 /Co(OH) <sub>2</sub>	1210	4120	4285	94.8
				1220	4165	4225	95.3
				1230	4200	4180	96.1
比較例 1	0	—	—	1200	4115	3505	95.7
				1210	4155	3395	96.1
				1220	4185	3330	97.3
参考例 1	0.15	仮焼前 /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	仮焼前 /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4210	4395	90.6
				1220	4245	4350	91.0
				1230	4270	4155	92.3
参考例 2	0.15	微粉碎時 /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	微粉碎時 /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1210	4125	3875	94.7
				1220	4160	3815	95.1
				1230	4190	3765	95.6

## 【0027】

表1のB r、i H c、角形(H k / i H c)は20℃で測定した値である。  
H kは $4\pi I$  (磁化の強さ) - H (磁界の強さ) 曲線の第2象限の減磁曲線において、 $4\pi I$ がB rの95%の値になるときのHの値である。(H k / i H c) 値は減磁曲線の角形を表すだけでなく、M型フェライト焼結体の上記AイオンサイトおよびFeイオンサイトへの、La元素、Co元素の置換の有効性を表す一指標であると考えられる。

表 1 の実施例 1 と参考例 1 の比較から、仮焼前の混合段階で La の添加化合物として  $\text{La}_2\text{O}_3$  の代わりに  $\text{La}(\text{OH})_3$  を添加することにより、Br、iHc、(Hk/iHc) が向上することがわかる。

また、表 1 の実施例 2 と参考例 1 の比較から、仮焼前の混合段階で Co の添加化合物として  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の代わりに  $\text{Co}(\text{OH})_2$  を添加することにより、Br、iHc、(Hk/iHc) が向上することがわかる。

また、表 1 の実施例 3 と参考例 2 の比較から、微粉碎時の添加化合物として  $\text{La}(\text{OH})_3$  と  $\text{Co}(\text{OH})_2$  とを用いることにより、角形 (Hk/iHc) を良好に維持しつつ iHc を顕著に向上できることがわかる。

#### 【0028】

##### (実施例 4)

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$  を用いて、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n((\text{Fe}_{1-y-z}\text{M}_y\text{Zn}_z)_2\text{O}_3)$  で表される化学式において、 $n=6.0$ 、 $x=2n(y+z)$ 、 $x=0.15$ 、 $y=z$  になるように湿式にて混合した後、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が  $0.8\ \mu\text{m}$  の微粉碎粉を含むスラリーを得た。焼結助剤として、 $\text{SrCO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaCO}_3$  を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ  $0.50\text{wt}\%$ 、 $0.40\text{wt}\%$ 、 $0.80\text{wt}\%$  (CaO 換算で  $0.45\text{wt}\%$ ) 微粉碎初期に添加した。このスラリーを用いて  $10\text{kOe}$  の磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を  $1180\sim 1230^\circ\text{C}$  の温度範囲で 2 時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約  $10 \times 10 \times 20\text{mm}$  の形状に加工し、以降は実施例 1 と同様にして磁気特性を評価した。結果を表 2 に示す。

#### 【0029】

##### (実施例 5)

$1200^\circ\text{C}$  で 2 時間、大気中で仮焼することにより、 $\text{SrO} \cdot 6.0\text{Fe}_2\text{O}_3$  で表される組成の仮焼粉を得た。続いて、ローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が  $0.8\ \mu\text{m}$  の微粉碎粉を含むスラリーを得た。微粉碎初期に

、基本組成が  $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n ((\text{Fe}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z)_2\text{O}_3)$  で表される化学式において、 $x=0.15=2n(y+z)$ 、 $y=z$  になるように  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$  を添加した。また、微粉碎初期に焼結助剤として、 $\text{SrCO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaCO}_3$  とを微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ 0.50 wt%、0.40 wt%、0.80 wt% ( $\text{CaO}$  換算で 0.45 wt%) 添加した。次に、得られた微粉碎スラリーを用いて 10 kOe の磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を 1180～1230℃ の温度範囲で 2 時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約 10 x 10 x 20 mm の形状に加工し、以降は実施例 1 と同様にして磁気特性を評価した。結果を表 2 に示す。

## 【0030】

## (参考例 3)

仮焼前の混合時の添加化合物として、 $\text{La}(\text{OH})_3$  に替えて  $\text{La}_2\text{O}_3$  を用いた以外は実施例 4 と同様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を評価した。

結果を表 2 に示す。

## 【0031】

## (参考例 4)

微粉碎時の添加化合物として、 $\text{La}(\text{OH})_3$  に替えて  $\text{La}_2\text{O}_3$  を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を評価した。結果を表 2 に示す。

## 【0032】

## 【表 2】

No.	x	添加時期 / 添加物	添加時期 / 添加物	焼結温度 (℃)	Br (G)	iHc (Oe)	Hk/iHc (%)
実施例 4	0.15	仮焼前 /La(OH) <sub>3</sub>	仮焼前 /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + ZnO	1210	4340	3260	94.0
				1220	4350	3250	94.6
				1230	4400	3090	94.7
実施例 5	0.15	微粉碎時 /La(OH) <sub>3</sub>	微粉碎時 /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + ZnO	1210	4280	3150	96.6
				1220	4325	3110	96.8
				1230	4380	2980	97.0
参考例 3	0.15	仮焼前 /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	仮焼前 /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + ZnO	1210	4330	3250	92.8
				1220	4335	3230	93.0
				1230	4390	3020	93.5
参考例 4	0.15	微粉碎時 /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	微粉碎時 /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + ZnO	1210	4270	3005	95.3
				1220	4300	2985	96.1
				1230	4355	2715	96.3

## 【0033】

表2において、実施例4と参考例3または実施例5と参考例4との比較から、LaとCoとZnを複合添加した場合の本発明の有効性が明らかである。

## 【0034】

(実施例6)

SrCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を用いて、  
 $(Sr_{1-x}La_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}Co_y)_2O_3]$  で示される化学式において、 $n=5.9$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.075$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が0.7～0.8μmの微粉碎粉を含むスラリーを得た。微粉碎初期に、 $x=2ny$ 、 $x=0.15$ になるようにLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を追添加した。また、微粉碎初期に、焼結助剤としてSrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>を微粉碎粉に対する重量比率でそれぞれ0.50wt%、0.80wt%および

び0.45wt%微粉碎初期に添加した。このスラリーを用いて10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を1180～1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約10×10×20mmの形状に加工し、以降は実施例1と同様にして磁気特性を評価した。結果を表3に示す。

## 【0035】

## (実施例7)

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ および $\text{Co}_3\text{O}_4$ を用いて、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n[(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3]$ で示される化学式において、 $n=5.9$ 、 $x=2ny$ 、 $x=0.075$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が0.7～0.8 $\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。微粉碎初期に、 $x=2ny$ 、 $x=0.15$ になるように $\text{La}(\text{OH})_3$ および $\text{Co}_3\text{O}_4$ を追加した。また、微粉碎初期に、焼結助剤として $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ および $\text{SiO}_2$ を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.50wt%、0.80wt%および0.45wt%添加した。このスラリーを用いて10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を1180～1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約10×10×20mmの形状に加工し、以降は実施例1と同様にして磁気特性を評価した。結果を表3に示す。

## 【0036】

## 【表3】

No.	x	添加時期 ／添加物	添加時期／ 添加物	焼結温度 (℃)	B r (G)	i H c (O e)	Hk/iHc (%)
実施例 6	0.15	仮焼前および	仮焼前および	1210	4155	4220	93.3
		微粉碎時	微粉碎時	1220	4180	4170	93.6
		/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1230	4215	4025	94.5
実施例 7	0.15	仮焼前および	仮焼前および	1210	4150	4330	94.5
		微粉碎時	微粉碎時	1220	4195	4275	95.1
		/La(OH) <sub>3</sub>	/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1230	4225	4180	95.7

【0037】

表3の実施例6と表1の参考例1、2の比較から、実施例6の磁気特性は参考例1、2の間の磁気特性になっていることがわかる。

また、表3の実施例7と表1の実施例1、3の比較から、実施例7の磁気特性は実施例1、3の間の磁気特性になっていることがわかる。

【0038】

(実施例8)

SrCO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、ZnO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、  
 $(Sr_{1-x}La_x)O \cdot n((Fe_{1-y-z}M_yZn_z)_2O_3)$  で表される化学式において、 $n=6.0$ 、 $x=2n(y+z)$ 、 $x=0.075$ 、 $y=z$  になるように湿式にて混合した後、1200℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が0.8 μmの微粉碎粉を含むスラリーを得た。微粉碎初期に、 $x=2n(y+z)$ 、 $x=0.15$ 、 $y=z$  になるようにLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とZnOを追添加した。また、微粉碎初期に焼結助剤として、SrCO<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.50wt%、0.40wt%、0.80wt%(CaO換算で0.45wt%)添加した。得られた微粉碎スラリーを用いて10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を1180～1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約10×10×20mmの形状に加工し、以降は実

施例 1 と同様にして磁気特性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0039】

(実施例 9)

$\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3$  を用いて、  
 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n((\text{Fe}_{1-y-z}\text{M}_y\text{Zn}_z)_2\text{O}_3)$  で表される化学式において、 $n=6.0$ 、 $x=2n(y+z)$ 、 $x=0.075$ 、 $y=z$  になるように湿式にて混合した後、 $1200^\circ\text{C}$  で 2 時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径が  $0.8\ \mu\text{m}$  の微粉碎粉を含むスラリーを得た。微粉碎初期に、 $x=2n(y+z)$ 、 $x=0.15$ 、 $y=z$  になるように  $\text{La}(\text{OH})_3$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{ZnO}$  を追添加した。また、微粉碎初期に焼結助剤として、 $\text{SrCO}_3$  と  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CaCO}_3$  を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ  $0.50\text{wt}\%$ 、 $0.40\text{wt}\%$ 、 $0.80\text{wt}\%$  ( $\text{CaO}$  換算で  $0.45\text{wt}\%$ ) 添加した。得られた微粉碎スラリーを用いて  $10\text{kOe}$  の磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を  $1180\sim1230^\circ\text{C}$  の温度範囲で 2 時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体を約  $10\times10\times20\text{mm}$  の形状に加工し、以降は実施例 1 と同様にして磁気特性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0040】

【表 4】



No.	x	添加時期 ／添加物	添加時期／ 添加物	焼結温度 (℃)	B r (G)	i H c (O e)	Hk/iHc (%)
実施例 8	0.15	仮焼前および	仮焼前および	1210	4290	3085	94.5
		微粉碎時	微粉碎時	1220	4310	3065	95.1
		/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +ZnO	1230	4365	2815	95.4
実施例 9	0.15	仮焼前および	仮焼前および	1210	4300	3185	95.7
		微粉碎時	微粉碎時	1220	4330	3155	96.1
		/La(OH) <sub>3</sub>	/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +ZnO	1230	4385	3015	96.3

## 【0041】

## (実施例10)

本発明のフェライト磁石の温度特性を評価するために、表1の $x=0$ （比較例1）、 $x=0.15$ （実施例6）で作製したフェライト磁石を所定形状に加工したものを準備した。また、 $x=0.10$ 、 $0.30$ とした以外は実施例6と同様にして本発明のフェライト磁石を作製し、前記と同様に所定形状に加工したものを準備した。なお、 $x=0.10$ 、 $0.30$ のいずれの場合も $20^{\circ}\text{C}$ において $4100\text{G}$ を越える $B_r$ と $40000\text{e}$ を越える $iHc$ と $92.3\%$ を越える( $H_k/iHc$ )とを有していた。

次に、振動試料型磁力計（東英工業（株）製、VSM-3型）に加工した前記試料をセットし、それぞれ $-60\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $10^{\circ}\text{C}$ 毎に磁気特性を測定し、 $-60\sim 100^{\circ}\text{C}$ における $B_r$ の温度係数( $\alpha$ )および $iHc$ の温度係数( $\beta$ )を評価した。結果を表5に示す。

## 【0042】

## 【表5】

x	$\alpha$ (%/°C)	$\beta$ (%/°C)
0	-0.190	0.378
0.10	-0.191	0.254
0.15	-0.192	0.196
0.30	-0.193	0.1

【0043】

表5から、LaおよびCoで複合置換した本発明のフェライト磁石の $\beta$ は0.1~0.36 (%/°C)の範囲にあることが確認された。また、関連した検討から、表5に代表される本発明磁石のキュリー温度( $T_c$ )は、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ の組成範囲で、 $460^\circ\text{C} < T_c < 440^\circ\text{C}$ の範囲にあることが確認された。

【0044】

(実施例11)

LaとCoとZnで複合置換した本発明のフェライト磁石の温度特性を評価するために、実施例8( $x=0.15$ )のフェライト磁石を所定形状に加工したものを準備した。また、 $x=0.30$ とした以外は実施例8と同様にして本発明のフェライト磁石を作製し、前記と同様に所定形状に加工したものを準備した。なお、 $x=0.30$ の場合も $20^\circ\text{C}$ において $4200\text{G}$ 以上のBrと $30000\text{e}$ 以上のiHcと93.5%を超える( $H_k/iHc$ )とを有していた。

前記所定形状の各試料を用いて、以後は実施例10と同様にして $-60 \sim 100^\circ\text{C}$ における磁気特性を測定し、Brの温度係数( $\alpha$ )およびiHcの温度係数( $\beta$ )を評価した。結果を表6に示す。

【0045】

【表6】

x	$\alpha$ (%/°C)	$\beta$ (%/°C)
0	-0.190	0.378
0.15	-0.189	0.347
0.30	-0.188	0.26

# 【0046】

表6から、LaとCoとZnで複合置換した本発明のフェライト磁石の $\beta$ は0.26～0.36 (%/°C)の範囲にあることが確認された。

# 【0047】

LaおよびCoで複合置換してなる本発明のフェライト磁石は、 $x=0.1\sim0.2$ の組成でかつ他の製造条件を厳選すれば、20°Cにおいて $B_r=4400\sim4500$  G、 $iH_c=4400\sim4500$  Oe、 $(H_k/iH_c)=95\sim96\%$ で、かつ $\beta=0.13\sim0.26$  (%/°C)である高保磁力型の高性能フェライト磁石を実現することができる。

さらに、前記本発明磁石に例えば数wt%以下の $Al_2O_3$ および/または $Cr_2O_3$ を追添加すれば、20°Cにおいて $B_r=4200\sim4300$  G、 $iH_c=4800\sim5200$  Oe、 $\beta=0.13\sim0.26$  (%/°C)の非常に保磁力の高い高性能フェライト磁石を実現することが可能である。

前記高性能フェライト磁石は従来品と同等以上の $B_r$ を保持しつつ従来品よりも高い $iH_c$ を有することから、ABS用やスタータ用モーターなどへの応用が期待される。

# 【0048】

LaとCoとZnで複合置換してなる本発明のフェライト磁石は、製造条件を厳選すれば、20°Cにおいて $B_r=4400\sim4600$  G、 $iH_c=3300\sim3800$  Oe、 $(H_k/iH_c)=95\sim97\%$ で、かつ $\beta=0.30\sim0.36$  (%/°C)である高 $B_r$ 型の高性能フェライト磁石を実現することができる。

前記高性能品は従来品と同等以上の $iH_c$ を保持しつつかつ従来品よりも高い $B_r$ を有することから空調機（エアコン）用やコンプレッサー用モーターなどへ

の応用が期待される。

【0049】

上記実施例ではSrフェライトに対する置換系を記載したが、BaフェライトまたはSrとBaとの混合フェライトに対する置換系でも本発明を構成することができる。

【0050】

上記実施例ではR元素がLa、M元素がCoの場合を記載したが、RがNd、Ce、Prのうちの1種または2種以上であり、MがNiおよび／またはMnである複合置換系でも、本発明を構成することができる。

【0051】

【発明の効果】

(1) 従来に比してBrと角形またはBrとiHcと角形とが高く、かつ実質的にM型結晶構造の新しい高性能フェライト磁石およびその製造方法を提供することができる。

(2) 実質的にM型結晶構造を有し、かつ従来に比してBrと角形またはBrとiHcと角形とが高いとともに、iHcの温度係数( $\beta$ )が改善されて低温減磁に対し抵抗力のある、新しい高性能フェライト磁石を提供することができる。

(3) 実質的にM型結晶構造を有し、かつ従来に比してBrと角形またはBrとiHcと角形とが高いとともに、Br、iHc、角形を微調整できる製造方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来より高い  $B_r$  と高い角形または高い  $B_r$  と高い  $iH_c$  と高い角形とを有し、かつ実質的にM型結晶構造を有する新しい高性能フェライト磁石およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 原子比率で  $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$  ( $A$ はSrおよび/またはBa、 $R$ はLa、Nd、Pr、Ceのうちの少なくとも1種以上でありLaを必ず含む、 $M$ はMn、Co、Niのうちの少なくとも1種以上)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $\{x/(2.6n)\} \leq y \leq \{x/(1.6n)\}$ 、 $5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、 $R$ 元素の化合物原料として $R$ 元素の水酸化物、炭酸塩あるいは有機酸塩を用いることを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成10年11月10日

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000005083

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

【氏名又は名称】

日立金属株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005083]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名 日立金属株式会社

